Die maximale Nutzarbeit und Entropie der Bromsilberbildung aus den Elementen

---

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Hans Woitinek
aus Gleiwitz O/S.

Referent: Prof. Dr. rer. techn. R. Suhrmann
Korreferent: Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. O. Ruff

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Februar 1932

1932
Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10

*26377

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus „Zeitschrift für Elektrochemie“ Band 38, Heft 6, 1932

1. Einleitung.

Der Umsatz $2\,Ag_{fest} + Br_{2\,fl.} = 2\,AgBr_{fest}$ gehört zu denjenigen kondensierten Reaktionen, deren maximale Nutzarbeit sich nahezu unmittelbar aus der EMK einer galvanischen Kette ermitteln läßt, während die Entropieänderung (Reaktionsentropie) ΔS_R durch den Temperaturkoeffizienten der EMK (E)

$$\Delta S_R = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

geliefert wird. Indessen liegen außer einer älteren, nur bei Zimmertemperatur ausgeführten Bestimmung der EMK der Kette

$$Pt/0{,}1\,n\,HBr + Br_{2\,unges.}/0{,}1\,n\,HBr/AgBr/Ag$$

durch R. Luther[1]) merkwürdigerweise in der Literatur keine Angaben vor, die zur direkten Festlegung der maximalen Nutzarbeit der Reaktion dienen könnten.

Indirekte Angaben lassen sich gewinnen durch Kombination der Ergebnisse der EMK-Messungen von Lewis und Storch[2]) für die Reaktion

$$2\,AgBr + H_2 = 2\,Ag + 2\,HBr(0{,}01\,n)$$

bei 25° C mit der Bromwasserstoffkette

$$^1/_2\,H_2 + {}^1/_2\,Br_2 = H^+ + Br^-.$$

Ferner bestimmte Krahmer[3]) das Potential der Kette $Pb/PbBr_2//AgBr/Ag$. Aus ihren Ergebnissen läßt sich unter Verwendung der von Latimer und Hoenshel[4]) angegebenen Werte für die freie Energie und Entropie der Bleibromidbildung wiederum die Reaktion $2\,Ag_{fest} + Br_{2\,fl.} = 2\,AgBr_{fest}$ berechnen.

Doch sind von vornherein durch ein derartiges Verfahren keine wirklich genauen Ergebnisse zu erwarten, zumal die Einzelangaben nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar sind bzw. zunächst noch einiger Korrektionen bedürfen.

Zur Bestimmung der Entropie kann man bekanntlich an Stelle von Gleichung (1) auch die Beziehung

$$\frac{A'_m - q'_p}{T} = \Delta S_R \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

anwenden, wenn q'_p die (calorimetrisch zu bestimmende) Wärmetönung der Reaktion darstellt; doch erreicht man mittels dieses Vorgehens erfahrungsgemäß nur eine mäßige Genauigkeit des Ergebnisses, vor allem weil man meistens keine Gewähr dafür besitzt, daß der Zustand des bei der Reaktion entstehenden AgBr in bezug auf Korngröße usw. bei der Messung der EMK und der calorimetrischen Bestimmung der Wärmetönung genau der gleiche ist.

Da nun eine möglichst genaue Ermittlung der maximalen Nutzarbeit und Entropie einfacher kondensierter Reaktionen, wie der Bromsilberbildung aus den Elementen, vor allem vom Standpunkt des Nernstschen Wärmetheorems von besonderem Interesse ist, schien es wünschenswert, die EMK des entsprechenden Elementes neu zu messen und gleichzeitig den Temperaturkoeffizienten derselben zu bestimmen.

Indessen ist es, gerade wenn man eine hohe Genauigkeit anstrebt, unzweckmäßig, direkt Elemente etwa von dem Typus[1])

$$Ag/AgBr_{fest}/HBr\text{-}Lösg.//HBr\text{-}Lösg.\ mit\ Br_{2\,ges.}/Br_{2\,fl.}/Pt$$

zu verwenden. Auf der einen Seite ist nämlich, wie Vorversuche zeigten, die Einstellung von Elementen, die gesättigte Bromlösung enthalten, namentlich bei Temperaturänderungen recht langsam und schlecht reproduzierbar. Auf der anderen Seite überlagert sich der EMK der eigentlichen Reaktion noch ein Konzentrationspotential, das daher rührt, daß die Br^--Ionenkonzentration der beide Elektroden umgebenden Lösungen infolge der Bildung von Br_3^--Ionen tatsächlich nicht die gleiche ist, wenn man bei der Herstellung der Elemente als Anoden- und Kathodenflüssigkeit dieselbe HBr-Lösung verwendet.

Zur Messung gelangten daher Elemente, deren Kathodenflüssigkeit aus ungesättigten Br_2-Lösungen bestand und deren Einstellung und Reproduzierbarkeit sich als recht befriedigend erwies. Die Ausschaltung des auch hier noch vorhandenen Konzentrationspotentials geschah auf folgende Weise: Je zwei ungesättigte Bromelektroden verschiedener Bromkonzentrationen, deren Br_2-Partialdrucke genau bekannt waren, wurden gegeneinander geschaltet. Wäre keine Störung durch Br_3^--Ionen vorhanden gewesen, so hätte die zu messende EMK

$$(E_1^2)_0 = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{p_2}{p_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

betragen müssen; in Wirklichkeit wurde indessen ein etwas anderer Wert, etwa: $E_1^2 = (E_1^2)_0 + \Delta E_1^2$ beobachtet. Es war nun von vornherein wahrscheinlich und wurde auch durch die Versuche

---

[1]) R. Luther, Ztschr. physikal. Chem. **30**, 647 bis 649 (1899).

[2]) Lewis und Storch, Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 2544 (1917).

[3]) C. Krahmer, Ztschr. Elektrochem. **26**, 97 (1920).

[4]) Latimer und Hoenshel, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 19 (1926).

[1]) Die Verwendung von HBr-Lösung an Stelle einer neutralen KBr-Lösung ist deshalb vorteilhaft, weil hierdurch die Bildung von unterbromiger Säure, deren Anwesenheit stören könnte, weitgehend unterdrückt wird.

bestätigt, daß ΔE_1^2 linear von $p_2 - p_1$ abhängig ist. Infolgedessen konnte durch eine einfache Extrapolation der bei einem konstanten Verhältnis von $\frac{p_2}{p_1}$, aber verschiedenen Absolutwerten von p_1 bzw. p_2 gemessenen E_1^2-Werte bis auf den Wert $p_1 = 0$ der Wert der störenden EMK ΔE_1 bzw. ΔE_2 ermittelt werden (vgl. Fig. 3), die infolge des Vorhandenseins der Br_3^--Ionen bei denjenigen Ketten wirksam war, die wie die AgBr-Elemente nur in der Nähe der einen Elektrode Br_2 enthielten.

Schließlich war es noch erforderlich, die so erhaltenen Werte der EMK ungesättigter Elemente auf diejenige gesättigter Elemente umzurechnen. Dies geschah gleichfalls mittels Gleichung (3), indem an Stelle von p_1 der jeweilige Bromdruck p_{Br_2} der Lösung, an Stelle von p_2 der jeweilige Sättigungsdruck des Broms p_{s,Br_2} eingesetzt wurde. Da letzterer bis zu der höchsten hier angewandten Versuchstemperatur nur bis ca. 215 mm ansteigt, war eine Korrektion wegen der Abweichungen des Bromdampfes von dem idealen Gasgesetz nicht erforderlich.

2. Experimentelles.

Die zur Messung der EMK verwendeten Elemente hatten nach mehrfachen Änderungen schließlich das Aussehen der Fig. 1.

Im Schenkel A des Elementes befand sich in mit Brom von verschiedener Konzentration ver-

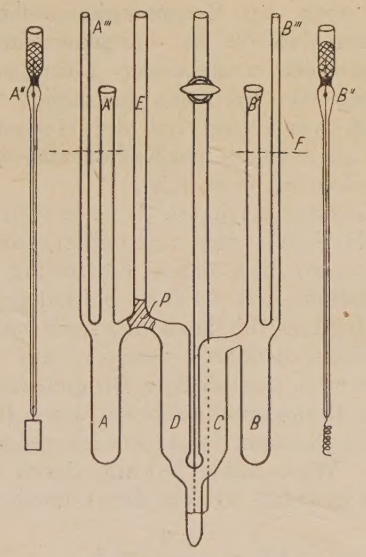

Fig. 1.

setzter 0,5 n HBr-Lösung eine zylindrische Elektrode aus Platinblech A'', im Schenkel B die mit AgBr bedeckten Ag-Elektroden. Schenkel B wie auch C und D, die als Puffervolumen gegen die Diffusion des Broms aus A nach B dienen sollten, waren mit 0,5 n HBr-Lösung gefüllt. Bei P verhinderte ein Asbestpropfen die Vermischung der beiden Elektrodenflüssigkeiten. Diese standen in A' und B' stets ungefähr bis zur Marke F, so daß die Flüssigkeit während des Versuches unter der Wirkung des hydrostatischen Druckes in dem Steigrohr E hochstieg und die Grenzschicht der beiden Elektrolytflüssigkeiten sich langsam erneuerte. A''' und B''' wurden während des Versuches mit einem kleinen Glasstab und Gummischlauch verschlossen gehalten, um eine Konzentrationsänderung, speziell des Broms, durch Verdampfen zu verhindern.

Die Ag/AgBr-Elektroden B'' (Fig. 1) wurden hergestellt nach einem wohl zuerst von Jones und Hartmann[1]) für die Herstellung von Ag/AgJ-Elektroden angegebenen Verfahren: Eine in Jenaer Glas eingeschmolzene Platindrahtspirale wird mit konzentrierter Salpetersäure ausgekocht und einige Stunden lang in Cyankalilösung auf galvanischem Wege versilbert (8 mA/cm²). Nach gründlichem Auswaschen mit Leitfähigkeitswasser wird sie mit einer Paste aus Silberoxyd und Wasser gefüllt und durch mehrstündiges Erhitzen auf 400° im elektrischen Ofen zu metallischem Silber reduziert, das sodann in 0,75 normaler Bromwasserstoffsäure mit etwa $^2/_3$ der Versilberungsstromstärke elektrolytisch bromiert wird. Die fertigen Elektroden werden sodann gründlich ausgewaschen und ebenso wie die Platinblechelektroden, in Standzylindern luftdicht abgeschlossen, unter der späteren Versuchslösung im Dunkeln aufbewahrt.

Die zur Füllung der Volumina B, C und D der Elemente verwandte Bromwasserstofflösung war 0,5 normal, ihr Titer auf ein bis zwei pro mille genau. Ein Teil der HBr-Lösung wurde benutzt, um verdünnte Br_2-HBr-Lösung verschiedener Konzentrationen herzustellen, deren Molaritäten an Brom 0,01 und 0,0068 waren. Ihr Bromgehalt wurde titrimetrisch bestimmt, um (vgl. S. 6 Fig. 2) den Dampfdruck des Broms über der Lösung genau angeben zu können. Die zur Herstellung der Lösungen usw. verwandten Chemikalien waren durchweg garantiert reine Kahlbaumpräparate.

Zur Messung der EMK wurde ein Kompensationsapparat von O. Wolff, Berlin, verwendet, der 0,01 mV abzulesen gestattete. Als Hilfsspannung diente ein Bleiakkumulator mit einem Kurbel-Dekadenrheostaten als Vorschaltwiderstand, als Nullinstrument ein Drehspulenspiegelgalvanometer von Siemens & Halske, dessen Empfindlichkeit bei den benutzten Widerständen 0,002 bis 0,003 mV zu interpolieren erlaubte. Der Kompensationsapparat war in dauernder Verbindung mit den Elementen wie auch mit einem Weston-Normalelement, so daß die Einstellung der Hilfsspannung nach jeder Messung vorgenommen werden konnte. Dieses Normalelement wurde nach den hierfür geltenden internationalen Vorschriften[2]) hergestellt, befand sich zur Erzielung von Temperaturkonstanz in

[1]) Jones und Hartmann, Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 752 (1915); siehe auch Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, 5. Aufl., Leipzig 1931, S. 573.

[2]) Siehe Ostwald-Luther (l. c.) S. 539ff.

einem Petroleumbad und wurde während der Zeit der Messungen wiederholt mit anderen, gleichzeitig mit ihm hergestellten Normalelementen verglichen.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Konstanthaltung der Temperatur verwandt. Die zu untersuchenden Elemente befanden sich bei 25° C in einem Glasthermostaten von 25 l Inhalt, der mit einem kräftigen Rührwerk versehen war. Die Heizung geschah durch einen 300 Watt Eltron-Tauchsieder, der über 2 Relais durch einen Thermoregulator automatisch ein- und ausgeschaltet wurde. Die Temperatur wurde mit einem in $^1/_{10}$-Grade geteilten, mittels eines Normalthermometers auf seine Richtigkeit geprüften Quecksilberthermometers verfolgt.

Die 0°-Messungen wurden in einem besonderen, 30·20·20 cm großen, mit Eis gefüllten Thermostaten vorgenommen.

Wie man sich leicht überzeugt, fällt übrigens ein Fehler in der Temperaturbestimmung von einigen hundertstel Grad gegenüber den Abweichungen der Einzelwerte der EMK so wenig ins Gewicht, daß er für die Gesamtfehlerberechnung unberücksichtigt bleiben kann.

3. Ergebnisse.

a) Unmittelbare Ergebnisse.

Prüfung der Silber-Silberbromidelektroden: Vor jedem Versuch wurden zunächst die vier zubereiteten Ag/AgBr-Elektroden gegeneinander kompensiert; es ergab sich z. B.:

Kompensation der Ag/AgBr-Elektroden gegeneinander.

Elektrode 1 gegen 2: + 0,018 mV
„ 1 „ 3: + 0,032 mV
„ 1 „ 4: — 0,015 mV.

Elektrode 1 und 2 wurden nun zur Herstellung der Elemente verwandt. Element I (E_I) arbeitete mit Elektrode 1, Element II (E_{II}) mit Elektrode 2. Die Potentialmessungen des Elementes E_I wurden jeweils durch Addition von 0,018 mV auf die als Standardelektrode angenommene Elektrode 2 korrigiert.

Gang der Messungen: Nunmehr wurde Schenkel A der zubereiteten Elementegefäße mit den obenerwähnten, an Brom 0,01 und 0,0068 m Versuchslösungen gefüllt. Die Elemente wurden in eine passende Haltevorrichtung gespannt und je nachdem mit der 0°-Messung oder der bei höherer Temperatur angefangen wurde, wurden sie in den Eis- bzw. 25°-Thermostaten gebracht und die Bestimmung der EMK der Elemente sofort begonnen. Ihre Potentiale wurden nach erfolgter Einstellung abwechselnd bei 25° und 0° C gemessen.

Es sei im folgenden der Gang einer Messung kurz skizziert. Die Temperaturschwankungen wurden bei 25° C noch mit einem Beckmannthermometer verfolgt (t_{Bth}, Spalte 2); sie betrugen nie mehr als ± 0,01° C.

EMK-Messung der Kette:

Ag/AgBr/0,5 n HBr//0,5 n HBr + 0,01007 m Br_2/Pt.

a) Messung bei 25° C.

h	t_{Bth}	E_I	E_{II}
12,30	4,185	0,92623	0,92616
12,45	200	20	16
13,00	195	20	16
13,15	189	20	16

b) Messung bei 0° C.

h	t° C	E_I	E_{II}
13,30	0,00	0,93006	0,93000
13,45	0,00	07	92998
14,00	0,00	07	98
14,15	0,00	07	98

c) Messung bei 25° C.

h	t_{Bth}	E_I	E_{II}
14,30	4,189	0,92620	0,92613
14,45	192	18	09
15,00	191	18	07
15,15	205	15	08

Der geringe Abfall der Spannungen der Messung c gegenüber der ersten Messung bei 25° C ist wohl auf geringe Wegdiffusion des Broms von der Bromseite des Elementes zur Silberseite zurückzuführen. Für die Berechnungen werden daher stets die Werte der ersten Messung verwendet.

Ergebnisse der Messungen: Die Ergebnisse sämtlicher EMK-Messungen bei 25° und 0° C sind in den folgenden Tabellen 1 a) und b) enthalten.

Spalte 2 enthält die Molaritäten der verdünnten Br_2-HBr-Lösungen, wie sie durch Titration gefunden wurden. Der zugehörige Bromdampfdruck folgt

Tabelle 1.

a) Versuchsergebnisse bei 25° C.

Versuch	m_{Br_2}	p_{Br_2}	E_I	E_{II}	E_m	ΔE_{25}	E_p
1	$0{,}0068_0$	0,804	0,91951	0,91953	0,91940	— 0,22	0,91918
2	$0{,}0068_0$		0,91928	0,91929			
3	$0{,}0100_7$	1,186	0,92620	0,92618	0,92619	— 0,32	0,92587
4	$0{,}0100_2$		0,92620	0,92618			

b) Versuchsergebnisse bei 0° C.

Versuch	m_{Br_2}	p_{Br_2}	E_I	E_{II}	E_m	ΔE_0	E_p
1	$0{,}0068_0$	0,161	0,92385	0,92386	0,92380	— 0,27	0,92353
2	$0{,}0068_0$		0,92372	0,92373			
3	$0{,}0100_7$	0,238	0,93007	0,93001	0,93008	— 0,39	0,92969
4	$0{,}0100_2$		0,93009	0,93009			

der Gleichung: $p_{mm} = C \cdot m_{Br_2}$ (vgl. auch Fig. 2), wobei C bei 25° den Wert 118,2, bei 0° 23,7 besitzt. Die hieraus berechneten Drucke p_{Br_2} sind in Spalte 3 verzeichnet. In Spalte 4 und 5 finden sich die mit beiden Elementen in je zwei Versuchsreihen erhaltenen Meßergebnisse, in Spalte 6 ihr Mittelwert E_m.

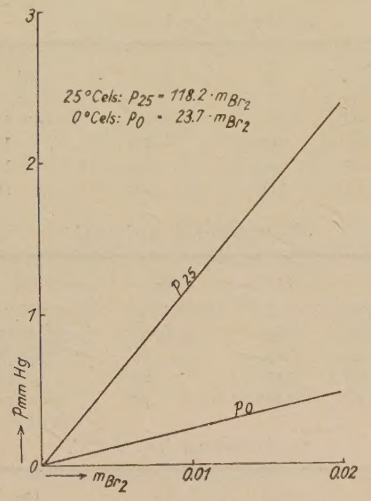

Fig. 2.

Dampfdruck des Broms p_{Br_2} über verdünnten Lösungen von Br_2 in 0,5n HBr.

b) Reduktion der unmittelbaren Ergebnisse.

Elimination des Zwischenpotentials: Nach den Ausführungen von S. 3 ff. mußte E_m nun zunächst wegen des Konzentrationspotentials korrigiert werden. Dies geschah auf Grund einer Messung der Potentiale folgender Ketten:

a) Pt/0,02 m Br_2 in 0,5 n HBr//0,01 m Br_2 in 0,5 n HBr/Pt,

b) Pt/0,01 m Br_2 in 0,5 n HBr//0,005 m Br_2 in 0,5 n HBr/Pt.

Die gemessenen Potentiale E_1^2 und die theoretischen $(E_1^2)_0$, die sich nach Gl. (3): $(E_1^2)_0 = 0{,}0296 \cdot 0{,}301$ bei 25° bzw. $0{,}0271 \cdot 0{,}301$ bei 0° C berechnen, finden sich in mV in der folgenden Tabelle 2:

Tabelle 2.

Kette	$m_2 - m_1$	25°	0°	ΔE_1^2 25	ΔE_1^2 0
E_1^2	a) 0,02—0,01 = 0,01	9,25	8,52	0,35	0,37
	b) 0,01—0,005 = 0,005	9,03	8,35	0,13	0,20
$(E_1^2)_0$		8,90	8,15		

Die Spalten 5 und 6 enthalten die Differenzen ΔE_1^2 bzw. ΔE_1^2 der gemessenen E_1^2-Werte beider 25 0 Ketten gegenüber der theoretischen EMK. Wir tragen diese Differenzen, für die die Tribromidionenbildung verantwortlich ist, für beide Temperaturen nun nicht, wie S. 4 ausgeführt, als Funktion von $p_2 - p_1$, sondern der Bequemlichkeit halber als Funktion von $m_2 - m_1$ auf (Fig. 3), was wegen der Gültigkeit des Henry-Daltonschen Gesetzes für die verdünnten Bromlösungen ohne weiteres möglich ist.

Diesem Schaubild entnehmen wir bei den Molaritäten $0{,}010_5$ und $0{,}006\,8_0$ unserer Tabelle 1 bei 25° C die EMK 0,22 und 0,32 mV, bei 0° C die EMK 0,27 und 0,39 mV und finden so die in Spalte 7 der Tabelle 1 angegebene Korrektion ΔE für das Konzentrationspotential, die von den E_m zu subtrahieren sind. Man erhält auf diese Weise

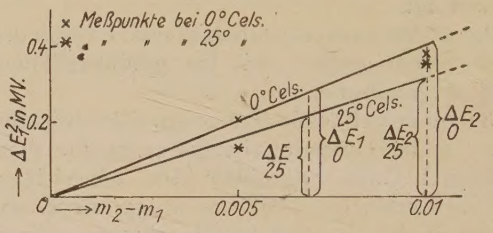

Fig. 3.

Elimination des Konzentrationspotentials.

die wahre elektromotorische Kraft E_p (Spalte 8) der galvanischen Kette:

$$Ag/AgBr/0{,}5 \text{ n HBr}//0{,}5 \text{ n HBr} + Br_{2\,unges.}/Pt,$$

der die Reaktion: $2\,Ag_{fest} + Br_{2\,g} = 2\,AgBr_{fest}$ zugrunde liegt.

Reduktion auf die kondensierte Reaktion mit Hilfe von Dampfdruckmessungen: Für unseren Zweck, die Berechnung der freien Energie und Entropie der kondensierten Reaktion, war es nunmehr erforderlich, die E_p-Werte der Tabelle 1 auf die EMK der mit Brom gesättigten Elemente umzurechnen. Dies geschah mit Hilfe der Nernstschen Formel:

$$E_s = E_p + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{p_s}{p_{Br_2}} = E_p + A \quad . \quad . \quad (4)$$

Hier bedeuten E_s die EMK der Brom-Silberkette mit Brom als Bodenkörper, E_p das Potential der an Brom ungesättigten Kette, p_s der Sättigungsdruck des Broms (bei 25°: 213,06 mm; bei 0°: 65,46 mm[1]), p_{Br_2} der Dampfdruck des Broms über der ungesättigten Br_2-HBr-Lösung, die zur Füllung der Elemente verwendet wurde. Wir erhalten auf diese Weise Tabelle 3a und b, deren letzte Spalte gleichzeitig noch die aus E_s direkt zu erhaltende maximale Nutzarbeit A'_m enthält:

[1]) Graphisch ermittelt unter Berücksichtigung der Werte von: a) Isnardi, Ann. Physik **61**, 264 (1920); b) Henglein, v. Rosenberg und Muchlinski, Ztschr. Physik **11**, 1 (1922); c) Cuthbertson, Proceed. Roy. Soc. **85** (1911); d) Scheffer und Voogd, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 216 (1926).

Tabelle 3.

Ermittlung der E_s-Werte und der maximalen Arbeit der kond. Reaktion.

a) Versuchsergebnisse bei 25° C; $p_s = 213{,}06$ mm.

Vers.	m_{Br_2}	p_{Br_2}	E_p	A	E_s	A'_m (cal)
(1, 2)	0,00680	0,804	0,91918	0,07165	0,99083	22880
(3, 4)	0,01005	1,186	0,92587	0,06664	0,99251	

b) Versuchsergebnisse bei 0° C; $p_s = 65{,}46$ mm.

(1, 2)	0,00680	0,161	0,92353	0,07071	0,99424	22960
(3, 4)	0,01005	0,238	0,92969	0,06610	0,99579	

Schließlich erhalten wir aus den E_s-Werten bei 25° und 0° C den Temperaturkoeffizienten der EMK $\left(\frac{\partial E_s}{\partial T}\right)_p$ [1]) bei der Mitteltemperatur von 12,5° C, ferner nach Gleichung (1) die Reaktionsentropie ΔS_R sowie die Wärmetönung q'_p: Tabelle 3c.

Tabelle 3c.

m_{Br_2}	$(\partial E/\partial T)_p \cdot 10^3$ V	ΔS_R (cal/Grad)	q'_p
0,00680	— 0,136	— 3,138	23820
0,01005	— 0,131	— 3,023	23780

für die kondensierte Reaktion:

$$Ag_{fest} + {}^1/_2\, Br_{2\,fl} = AgBr_{fest}.$$

c) Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren.

Zum Vergleich mit unseren A'_m und ΔS_R-Werten seien die Ergebnisse einiger anderer Autoren angeführt:

Lewis und Storch[1]) fanden bei 25° C für das Potential der Kette:

$$2\,AgBr + H_2 = 2\,Ag + 2\,HBr\ (0{,}01\ m):$$

$$E_1 = 0{,}3141\ V \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

Das Normalpotential der Bromelektrode beträgt nach Lewis-Randall[2]) — 1,0659 V, das der Normalwasserstoffelektrode definitionsgemäß Null. Also ergibt sich für den Vorgang:

$${}^1/_2\, H_2 + {}^1/_2\, Br_{2\,fl} = H^+ + Br' \quad \ldots\ldots (6)$$

das Potential $E_0 = 1{,}0659$ V in einer Bromwasserstofflösung, deren Aktivität $a_0 = 1$ ist. Zur Kombination der Gl. (5) und (6) muß indessen E_0 noch auf das Potential einer Bromwasserstoffkette umgerechnet werden, deren Molarität an HBr 0,01 m ist. Ihre relative Aktivität beträgt nach Lewis-Storch 0,0093; die Umrechnung erfolgt nach der Gleichung:

$$E_2 = E_0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{a_0}{a_{HBr}}$$

$$= 1{,}0659 - 0{,}05914 \log 0{,}0093 = \mathbf{1{,}1861}\ V.$$

Aus Gl. (5) und (6) folgt nunmehr für die maximale Nutzarbeit der Bromsilberbildung:

$$Ag_{fest} + {}^1/_2\, Br_{2\,fl} = AgBr$$

$$A'_m = 23074\,(E_2 - E_1) = 23074 \cdot 1{,}029 \cdot 0 = \mathbf{23730}\ cal,$$

was merkwürdigerweise recht wenig befriedigend mit dem von uns direkt erhaltenem Wert übereinstimmt.

Zur Bestimmung der Reaktionsentropie verwenden wir die Gibbs-Helmholtzsche Beziehung (Gl. 2). Für q'_p benutzen wir den von Webb[3]) ermittelten Wert 23810 cal, der mit dem unsrigen nahezu identisch ist. Mit der maximalen Nutzarbeit der amerikanischen Autoren erhalten wir somit für $\Delta S_R = -0{,}27$ cal/Grad[4]), hingegen liefert das von uns ermittelte A'_m für $\Delta S_R = \mathbf{-3{,}00}$ cal Grad^{-1} in recht guter Übereinstimmung mit dem aus dem Temperaturkoeffizienten der EMK folgenden Mittelwert $\Delta S_R = -3{,}08$ cal/Grad[5]).

---

[1]) Eine Bestätigung für die Richtigkeit unserer $\left(\frac{\partial E_s}{\partial T}\right)_p$-Werte erhalten wir auf folgendem Wege:

Aus der Formel (4), S. 6):

$$E_s = E_p + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{p_s}{p_{Br_2}} \quad \ldots\ldots (1)$$

folgt durch Differentation:

$$\left(\frac{\partial E_s}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial E_p}{\partial T}\right)_p + \frac{R}{n \cdot F} \ln \frac{p_s}{p_{Br_2}}$$

$$+ \frac{R \cdot T}{n \cdot F}\left(\frac{\partial \ln p_s}{\partial T} - \frac{\partial \ln p_{Br_2}}{\partial T}\right) \ldots\ldots (2)$$

Nun gilt nach Clausius-Clapeyron:

$$\frac{\partial \ln p_s}{\partial T} = \frac{l_s}{R \cdot T^2}, \quad \ldots\ldots (3a)$$

$$\frac{\partial \ln p_{Br_2}}{\partial T} = \frac{l_L}{R \cdot T^2}, \quad \ldots\ldots (3b)$$

wenn l_s die Verdampfungswärme des flüssigen Broms, l_L die des Broms aus der verdünnten Lösung bedeutet. (3a) und (3b) in (2) eingeführt, ergibt:

$$\left(\frac{\partial E_s}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial E_p}{\partial T}\right)_p + \frac{R}{n \cdot F} \ln \frac{p_s}{p_{Br_2}} + \frac{l}{n \cdot F \cdot T} \ldots (4)$$

Hier bedeutet $l = l_s - l_L^5 = -q_L^5$ die Mischungswärme des flüssigen Broms mit dem Lösungsmittel, also der 0,5 n HBr. Setzen wir nun für 12,5° C das $(\partial E_p/\partial T)_p$ der ungesättigten Kette, für p_s und p_{Br_2} die entsprechenden Dampfdrucke ein, und ist $l = -q_L^5$ durch Versuche bekannt, so kann man $(\partial E_s/\partial T)_p$ berechnen. Calorimetrische Bestimmungen lieferten nun als Mittelwert $l = -2500$ cal (der Vorgang $Br_2 + Br' = Br'_3 + 2500$ cal ist also exotherm). Folglich erhalten wir für die Konzentration 0,01 m der Tabelle 2 resp. 3:

$$\left(\frac{\partial E_s}{\partial T}\right)_p = -0{,}153 \cdot 10^{-3} + \frac{1{,}986 \cdot 4{,}185}{2 \cdot 96500} \cdot 2{,}303 \log \frac{120{,}7}{0{,}5}$$

$$- \frac{2500 \cdot 4{,}185}{2 \cdot 96500 \cdot 285{,}7}$$

$$= (-0{,}153 + 0{,}228 - 0{,}190)\ 10^{-3}\ V$$

$$= \mathbf{-0{,}115 \cdot 10^{-3}}\ V,$$

was einigermaßen mit dem in Tabelle 3c verzeichneten Wert übereinstimmt; doch ist letzterer zweifellos als der zuverlässigere anzusehen.

[1]) Lewis und Storch (l. c.).

[2]) Lewis-Randall, Thermodynamik. Berlin 1927 (übers. von O. Redlich).

[3]) Th. J. Webb, Journ. physical. Chem. **29**, 830 (1925).

[4]) Webb gibt in seiner Arbeit den Wert $\Delta S_R = -0{,}87$ cal Grad^{-1} an, was daher rührt, daß er für die Berechnung nicht allein seinen eigenen Wert für q'_p benutzt, sondern den Mittelwert aus letzterem und dem von Krahmer (l. c.) angegebenen Wert 24190 cal.

[5]) Ob die Diskrepanz zwischen den Werten von Lewis und Storch und den unsrigen auf falsche Bestimmung der Potentiale oder der Aktivitäten der kombinierten Ketten zurückzuführen ist oder ob noch anderweitige Korrektionen (Tribromidionenbildung!) anzubringen sind, konnte nicht geklärt werden.

Weiterhin hat C. Krahmer (l. c.) durch Potentialmessungen A'_m und q'_p der Kette:

$$Pb + 2\,AgBr = 2\,Ag + PbBr_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

bestimmt. Letztere ergab sich zu 17980 cal, für erstere wurde bei 298° abs. der Wert 16240 cal pro Mol-Umsatz gefunden. Aus EMK-Messungen Lewis und Brightons[1]) an der Reaktion:

$$Pb + 2\,HgCl + 2\,Br'(0{,}1\,m) = PbBr_2 + 2\,Hg + 2Cl'(0{,}1\,m)$$

berechneten nun Latimer und Hoenshel (l. c.) für A'_m der Bleibromidbildung:

$$Pb_{fest} + Br_{2\,fl} = PbBr_{2\,fest} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

$A'_m = 62060$ cal bei 298 abs.; R. H. Gerke[2]) fand hierfür experimentell mittels der Kette:

$$Pb(Hg),\ PbBr_2,\ Pb(ClO_4)_2,\ PbBr_2,\ Br_2$$

den Wert 62000 cal. Fassen wir die Gl. (7) und (8)

$2\,AgBr_{fest} + Pb_{fest} = 2\,Ag_{fest} + PbBr_{2\,fest}$:	$A'_m = 16240$ cal
$Pb_{fest} + Br_{2\,fl} = PbBr_{2\,fest}$:	$A'_m = 62060$ cal
$2\,Ag_{fest} + Br_{2\,fl} = 2\,AgBr_{fest}$:	$A'_m = 45820$ cal

zusammen, so erhalten wir für die maximale Nutzarbeit der Bromsilberbildung $A'_m = 22910$ cal pro Mol AgBr.

Für die Wärmetönung der Reaktion (7) fand Krahmer, wie angeführt, $q'_p = 17980$ cal bei 293° abs. Für die Bleibromidbildung liegen zwei direkte calorimetrische Bestimmungen von Thomsen[3]) (64456 cal) und Braune und Koref[4]) (66350 cal) vor, im Mittel 65400 cal. Für die Bromsilberbildung erhalten wir also 23710 cal. A'_m und q'_p liefern uns somit für die Reaktionsentropie nach Gl. (2):

$$\Delta S_R = \frac{22910 - 23710}{298} = -\mathbf{2{,}69}\ \text{cal Grad}^{-1}.$$

Vergleichen wir die aus den Messungen anderer Autoren gewonnenen Ergebnisse für A'_m, q'_p und ΔS_R mit denen der vorliegenden Arbeit, so zeigt sich vielfach befriedigende, bisweilen recht gute Übereinstimmung; indessen dürfte aus den auf S. 3 angeführten Gründen unseren Werten wohl etwas größeres Gewicht beizulegen sein, da A'_m, q'_p und ΔS_R hier direkt und mit demselben Element ermittelt wurden.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß M. Randall und I. O. Halford[5]) für die maximale Nutzarbeit der Bromsilberbildung als Ergebnis unveröffentlichter Messungen den Wert 22910 cal angeben.

4. Verwendung der Ergebnisse zur Prüfung des Nernstschen Wärmesatzes; Fehlerdiskussion.

Für kondensierte Reaktionen gilt zufolge des Nernstschen Theorems bekanntlich[6])

$$-\Delta S_R = {}^*\Sigma s_T, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

wenn s_T die thermische Entropie $\left(s_T = \int_0^T \frac{c_p}{T}\,dT\right)$ eines einzelnen Reaktionsteilnehmers bedeutet. Speziell für den Fall der Bromsilberbildung sollte somit (bezogen auf ein Mol AgBr) die Gleichung:

$$-\Delta S_R - s_{TAg} - s_{T,\,1/2\,Br_2} + s_{T,\,AgBr} = 0 \quad . \quad (10)$$

erfüllt sein.

Zur Gewinnung möglichst genauer Werte von s_T wurden vom Ag und AgBr neue, bis 12° abs. herabreichende Messungen der spezifischen Wärmen ausgeführt[1]), während beim Br_2 die von Latimer und Hoenshel[2]) (l. c.) und Suhrmann und von Lüde[3]) angegebenen spezifischen Wärmen benutzt werden konnten. Setzt man für ΔS_R die in Tabelle 3c gegebenen Zahlenwerte sowie die erhaltenen s_T-Werte ein, so folgt für die linke Seite von Gl. (10) an Stelle des Wertes Null

$$\left.\begin{matrix}\text{a)}\ 3{,}138\\ \text{b)}\ 3{,}023\end{matrix}\right\} - 9{,}908 - 18{,}081 + 25{,}022 = \left\{\begin{matrix}0{,}171\\ 0{,}066\end{matrix}\right.$$

im Mittel also $0{,}12 \pm 0{,}05$ cal Grad^{-1}. Hierbei entspricht aber die zu $\pm 0{,}05$ cal Grad^{-1} angegebene Fehlergrenze nur den zufälligen Meßfehlern bei der Bestimmung der Reaktionsentropie. Hierzu treten indessen noch systematische Fehler, vor allem der thermischen Entropien $s_T(\Delta_1)$, der Bestimmung der Dampfdrucke p_s des Broms und p_{Br_2} der Bromlösung (Δ_2) und schließlich bei der Korrektur ΔE für das Konzentrationspotential (Δ_3).

Nehmen wir für den durchschnittlichen (über das gesamte Temperaturintervall gemittelten) Fehler der Molwärmen der Kondensate beim Ag und AgBr $^1/_2{}^0/_0$, beim Br_2 (namentlich im Hinblick auf eine gewisse Unsicherheit in der Schmelzwärme) $1{}^0/_0$ an, so ergibt sich der gleiche Fehler für die in die Rechnung eingehende Größe ${}^*\Sigma s_T$, also $\Delta_1 = \sqrt{0{,}05^2 + 0{,}18^2 + 0{,}125^2} = \mathbf{0{,}23}$ cal Grad^{-1}. Die Genauigkeit der p_s schätzen wir auf $1{}^0/_0$, die der p_{Br_2}-Werte auf 2 bis $3{}^0/_0$ ein. Durch Einsetzen in Formel (2) der Fußnote (1) S. 7 ergibt sich so ein Fehler von etwa 2 bis $3{}^0/_0$ in $\left(\frac{\partial E_s}{\partial T}\right)_p$ und somit auch ΔS_R, also für letzteres: $\Delta_2 = \mathbf{0{,}10}$ cal Grad^{-1}. Nehmen wir schließlich die Korrektionsbestimmung der Potentiale im ungünstigsten Falle auf nur 20 bis $30{}^0/_0$ genau an, so folgt: $\Delta_3 = \mathbf{0{,}10}$ cal Grad^{-1}. Gegenüber dem Fehler der thermischen Entropien, insbesondere der des Br_2, treten somit die übrigen Fehler in den Hintergrund.

---

[1]) Lewis und Brighton, Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 1906 (1917).
[2]) R. H. Gerke, Chem. Reviews **1**, 395 (1925).
[3]) Thomson, Thermochem. Untersuch. **3**, 334.
[4]) Koref und Braune, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **87**, 180 (1914).
[5]) Randall und Halford, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 187 (1930); vgl. auch Landolt-Börnstein, Ergänzungsbd. II, 2, S. 1593.
[6]) Vgl. z. B. Eucken, Lehrb. d. chem. Physik. III. Aufl., Leipzig 1930, S. 57 ff.

[1]) Näheres über dieselben in der Veröffentlichung von Eucken, Clusius und Woitinek, Ztschr. anorgan. u. allg. Chem., **203**. 39 (1931)
[2]) Vgl. auch Landolt-Börnstein, Ergänzungsband II, 2, S. 1234.
[3]) Suhrmann und v. Lüde, Ztschr. Physik **29**, 71 (1924).

Der systematische Fehler ergibt sich auf diese Weise insgesamt zu 0,28 cal Grad^{-1} und der mittlere Gesamtfehler (systematischer und zufälliger) der Messungen zu etwa 0,3 Entropieeinheiten. Innerhalb dieses Fehlerbereiches ist also für die kondensierte Reaktion: $Ag_{fest} + {}^1/_2 Br_{2\,fl} = AgBr_{fest}$ der Nernstsche Wärmesatz erfüllt.

5. Zusammenfassung.

Die Reaktion: $Ag_{fest} + {}^1/_2 Br_{2\,g} = AgBr_{fest}$ wird im galvanischen Element:

$$Ag\,/\,AgBr\,/\,0{,}5\,n\,HBr\,//\,0{,}5\,n\,HBr + Br_{2\,unges.}\,/\,Pt$$

untersucht; die EMK wird bei 25° und 0° C, hieraus ihr Temperaturkoeffizient bei 12,5° C ermittelt. Die Werte werden auf E_s und $\left(\frac{\partial E_s}{\partial T}\right)_p$ der kondensierten Reaktion: $Ag_{fest} + {}^1/_2 Br_{2fl} = AgBr_{fest}$ umgerechnet und sodann die freie Energie und Reaktionsentropie der kondensierten Reaktion bestimmt.

Während bei einer Reihe anderer kondensierter Reaktionen, an denen speziell Halogene beteiligt sind, auf Grund älterer Messungen zum Teil recht erhebliche Abweichungen vom Nernstschen Theorem zu bestehen schienen[1]), ergibt sich sich für die kondensierte Reaktion:

$$Ag_{fest} + {}^1/_2 Br_{2\,fl} = AgBr_{fest}$$

innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm$ **0,29** Entropieeinheiten Gültigkeit des Nernstschen Wärmesatzes.

Vorliegende Arbeit wurde im phys.-chemischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt. Herrn Prof. Dr. A. Eucken bin ich für die Anregung zu derselben und sein förderndes Interesse zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Ich danke ferner Herrn Priv.-Doz. Dr.-Ing. K. Clusius für wertvolle Ratschläge und seine tätige Unterstützung.

Besonderen Dank bin ich auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft schuldig die durch Gewährung eines Forschungsstipendiums die Ausführung der Arbeit ermöglichte.

---

[1]) Nähere Diskussion des fraglichen Materials bei Eucken, Clusius und Woitinek l. c.

Lebenslauf.

Als Sohn des Mittelschullehrers Johannes Woitinek wurde ich, Hans Woitinek, am 23. 9. 05 in Gleiwitz O/S geboren. Ab Michaelis 1911 besuchte ich drei Jahre lang die Mittelschule III zu Posen, bis Ostern 1920 das dortige Marien-Gymnasium, sodann das Gymnasium zum Heiligen Geist in Breslau, wo ich meine Reifeprüfung ablegte. Ostern 1924 bezog ich die Technische Hochschule zu Breslau, um Chemie zu studieren. Pfingsten 1929 bestand ich daselbst das Diplom-Hauptexamen. Ab Ostern 1929 arbeitete ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Eucken im Phys.-Chem. Institut der T. H. Breslau und sodann als Notgemeinschaftsassistent im Institut f. phys. Chemie der Universität Göttingen, wo die vorliegende Untersuchung durchgeführt wurde.

Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig.